

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-085075  
(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

B01J 3/02

(21)Application number : 07-269174  
(22)Date of filing : 22.09.1995

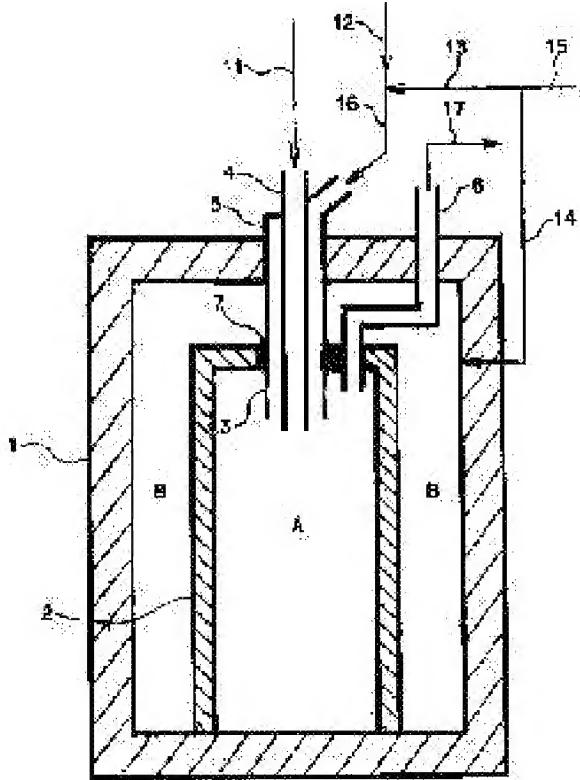
(71)Applicant : JAPAN ORGANO CO LTD  
(72)Inventor : SUZUKI AKIRA  
TAKAHASHI OSAMU  
HARADA SHIGERU  
KAWAKITA TOMOHIRO

## (54) HIGH PRESSURE REACTION METHOD AND APPARATUS THEREFOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To markedly lower the cost of a reaction container and to enhance safety by filling the gap part formed between the inner surface of a pressure- resistant container and the outer surface of a reaction container with a high pressure fluid and holding the pressure in the reaction container and the pressure in the gap part to substantially same pressure.

**SOLUTION:** In a reaction apparatus wherein a reaction container 2 is arranged in a pressure- resistant container 1, high pressure reaction is performed in the reaction container 2 and the gap part B between the inner surface of the pressure- resistant container 1 and the outer surface of the reaction container 2 is filled with a high pressure fluid and the pressure in the reaction container 2 and the pressure in the gap part are held to substantially same pressure. By this constitution, the pressure resistance of the reaction container 2 used herein may be made extremely low and the wall thickness of the reaction container 2 may be made markedly low correspondingly thereto. The reaction container 2 can be prolonged in life and, when the necessity for replacing the reaction container is generated, it is unnecessary to replace the whole of the reaction apparatus and only the reaction container 2 formed in a thin- walled state may be replaced.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] While performing a high voltage reaction within the reaction vessel in a reaction apparatus which has the structure which allocated a reaction vessel in a resisting pressure container, A high voltage reaction method being filled up with high pressured fluid in a cavity part formed between the resisting pressure container internal surface and reaction vessel outside surface, and holding substantially a pressure in the reaction vessel, and a pressure in this cavity part to the same pressure.

[Claim 2] A high pressure reactor characterized by what a cavity part which has the structure which allocated a reaction vessel in a resisting pressure container, and is formed between a resisting pressure container internal surface and a reaction vessel outside surface, and an inside of a reactor are connecting in fluid via an opening or piping.

[Claim 3] A main part of a reaction apparatus which has the structure which allocated a reaction vessel in a resisting pressure container, and piping for introducing reaction raw materials in this reaction vessel, A high pressure reactor characterized by what it has piping for discharging a resultant in this reaction vessel, and piping for introducing high pressured fluid into a cavity part formed between this resisting pressure container internal surface and a reaction vessel outside surface, and this cavity part and an inside of a reaction vessel are connecting in fluid via an opening or piping.

[Claim 4] A high pressure reactor having a pressure-control system for both holding substantially a pressure in this cavity part, and a pressure in a reaction vessel to the same pressure as it is characterized by comprising the following.

A main part of a reaction apparatus which has the structure which allocated a reaction vessel in a resisting pressure container.

Piping for introducing reaction raw materials in this reaction vessel.

Piping for discharging a resultant in this reaction vessel.

Piping for introducing high pressured fluid into a cavity part formed between this resisting pressure container internal surface and a reaction vessel outside surface.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a high voltage reaction method and a high pressure reactor.

[0002]

[Description of the Prior Art] The method of carrying out oxidative degradation of the organic substance into the water (supercritical water) under a supercritical condition is known (JP,2-75911,A). In the reaction using such supercritical water, the reaction pressure becomes 220 atmospheres or more and a very high thing. And in said reaction, if halogen atoms, such as chlorine, are contained in the organic substance, strong corrosive hydrogen halide will occur. Therefore, what has not only resistance to pressure but advanced corrosion resistance as a reaction vessel in this case will be required, and that reaction vessel cost produces the problem of becoming very high. In the conventional high-pressure reaction container, since the corrosion resistance is generally insufficient, if this is used as a reaction vessel for performing said reaction, the reaction vessel life will be short, it will be necessary to exchange for a new thing comparatively frequently, and, as a result, reaction vessel cost will become very high. And if the exchange time of a reaction vessel is overdue, internal high pressured fluid will also create a risk of spouting outside from the pinhole etc. which were produced by corrosion of the reaction vessel.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it the technical problem to provide the high high voltage reaction method and high pressure reactor of safety which reaction vessel cost is remarkable and fell.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention persons came to complete this invention, as a result of repeating research wholeheartedly that said technical problem should be solved. Namely, while performing a high voltage reaction within the reaction vessel in a reaction apparatus which has the structure which allocated a reaction vessel in a resisting pressure container according to this invention, A high voltage reaction method being filled up with high pressured fluid in a cavity part formed between the resisting pressure container internal surface and reaction vessel outside surface, and holding substantially a pressure in the reaction vessel and a pressure in this cavity part to the same pressure is provided. According to this invention, it has the structure which allocated a reaction vessel in a resisting pressure container, and a high pressure reactor characterized by what a cavity part formed between a resisting pressure container internal surface and an outside surface of a reaction vessel and an inside of a reactor are connecting in fluid via an opening or piping is provided. A main part of a reaction apparatus which has the structure which allocated a reaction vessel in a resisting pressure container according to this invention, Piping for introducing reaction raw materials in this reaction vessel, and piping for discharging a resultant in this reaction vessel, It has piping for introducing high pressured fluid into a cavity part formed between this resisting pressure container internal surface and a reaction vessel outside surface, and a high pressure reactor characterized by what this cavity part and an inside of a reaction vessel are connecting in fluid via an opening or piping is provided. A main part of a reaction apparatus which has further again the structure which allocated a reaction vessel in a resisting pressure container according to this invention, While having piping for introducing reaction raw materials in this reaction vessel, piping for discharging a resultant in this reaction vessel, and piping for introducing high pressured fluid into a cavity part formed between this resisting pressure container internal surface and a reaction vessel outside surface, A high pressure reactor having a pressure-control system for holding

substantially a pressure in this cavity part and a pressure in a reaction vessel to the same pressure is provided.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Next, this invention is explained in full detail, referring to drawings. Drawing 1 shows the mimetic diagram about one example of the high pressure reactor of this invention. In this figure, as for 1, a resisting pressure container and 2 show a reaction vessel, 3 shows a feeding nozzle, and 4 shows an inner tube and the space part where form a resultant exhaust pipe and 7 in an opening, A is formed in the inside of a reactor, and B is formed [ 5 ] for an outer tube and 6 between a resisting pressure container wall and a reaction vessel outer wall. This invention shown in drawing 1 is characterized by the main part of a high pressure reactor comprising the following.

Resisting pressure container 1.

The reaction vessel 2 allocated by the inside.

The resisting pressure container 1 usually consists of a round cross section-like barrel. This thing has sufficient mechanical strength to high voltage, and advanced corrosion resistance in particular should not just be required. Therefore, construction material of this resisting pressure container can be made into the same construction material as what is used for the conventional resisting pressure container, for example, can be carbon steel, a stainless steel, etc. As for the resisting pressure container 1, although it differs and high voltage-proof nature in particular is not needed, it is [ the reaction vessel 2 ] preferred that it is a thing excellent in corrosion resistance. Therefore, as construction material of this reaction vessel, ceramics besides a nickel alloy, an iron alloy, and carbon steel can be used, and a plastic can also be used depending on the case. Generally, the reaction vessels 2 should just be a pressure more than 5 kg/cm<sup>2</sup>G, and a thing which can bear the pressure of 10 - 20 kg/cm<sup>2</sup>G preferably. The heat resistance of the above mentioned reaction vessel just bears the reaction temperature carried out within the reaction vessel. When using supercritical water, the reaction vessel should just have endurance to the temperature of not less than 374 \*\*.

[0006] The feeding nozzle 3 is a thing of double tube structure, and consists of the inner tube 4 and the outer tube 5. As construction material of these shells, a nickel alloy, an iron alloy, a stainless steel, etc. can be used. The resultant exhaust pipe 6 is for making the resultant in the reaction vessel 2 discharge to the reaction apparatus exterior. The opening 7 makes the cavity part B between the inside A of the reaction vessel 2, a resisting pressure container internal surface, and a reaction vessel outside surface connect in fluid. Therefore, in the reaction apparatus of this invention, the cavity part B formed between the inside A and the outside surface of a reaction vessel of a reaction vessel, and a resisting pressure container internal surface is held on parenchyma at the same pressure. That is, if the pressure in a reaction vessel becomes high, the pressure of the cavity part which surrounds a reaction vessel according to it will also increase, and it will become the same pressure as the internal pressure of a reaction vessel. Since the internal and external pressures of the reaction vessel 2 become the same on parenchyma, the high voltage-proof nature in particular of a reaction vessel is no longer needed by this. A nickel alloy, an iron alloy, etc. can be used as construction material of said resultant exhaust pipe 6.

[0007] If the example of a reaction which carries out oxidative degradation of the organic substance in supercritical water is shown using the reaction apparatus shown in drawing 1, First, while introducing the air (or oxygen) passing through the line 15 into the outer tube 5 through the line 13 and the line 16 and making it blow off from the tip of the double pipe nozzle 3 in a

reaction vessel, A part of air (or oxygen) passing through the line 15 is introduced through the line 14 in the cavity part B between a reaction vessel outside surface and a resisting pressure container internal surface. Introduce supercritical water into the line 16 through the line 12, mix with air (or oxygen), it is made to blow off from the tip of the double pipe nozzle 3 in a reaction vessel with air (or oxygen), and the mixture of supercritical water and air (or oxygen) is made full in the inside A of the reaction vessel 2. If air (or oxygen) is mixed to supercritical water, air (or oxygen) will dissolve in supercritical water. Therefore, in the inside A of the reaction vessel 2, air exists in the state where it dissolved in supercritical water. Next, supplying supercritical water and air (or oxygen) in a reaction vessel, introduce into the inner tube 4 the raw material liquid which contains an organic substance from the line 11, it is made to blow off from the tip into a reaction vessel, and the mixture of said supercritical water and air (or oxygen) is made to mix it as mentioned above. The temperature of said supercritical water passing through the line 12 is about 400-600 \*\*, and the pressure is about 221-450 atmospheres. The temperature of the air (or oxygen) passing through the line 13 is about 20-600 \*\*, and the pressure is about 221-450 atmospheres. The temperature of the raw material liquid containing an organic substance is about 20-200 \*\*, and the pressure is about 221-450 atmospheres. The amount of air (or oxygen) should just be more than the amount of theories required to disassemble an organic substance.

[0008]Although the mixture of the raw material liquid, supercritical water, and air which contain an organic substance in the reaction vessel 2 as mentioned above is generated, this mixture forms a supercritical state, the oxidative degradation of an organic substance advances quickly, temperature rises further by that heat of combustion, and an organic substance is disassembled thoroughly. The conditions in a reaction vessel are conditions which can hold the supercritical state of water, the reaction temperature is 374-650 \*\*, and the pressure is 221-450 atmospheres. The resultant in a reaction vessel is discharged via the resultant exhaust pipe 6 and the line 17.

[0009]In the example of a device shown in drawing 1, although the bottom of the reaction vessel 2 and the bottom of the resisting pressure container 1 are shared, since he is trying for this reason to discharge a resultant from the upper part of the reaction vessel 2, the bottom of the reaction vessel 2 seldom serves as an elevated temperature, but is because the problem of exceptional corrosion is not produced in the bottom. Also when it is not necessary to say that the bottom using the construction material same to the reaction vessel 2 as the side and upper surface may be provided in such a case and and discharges a resultant from the lower part of a reaction vessel, it is preferred to provide the side and the upper surface, and the bottom with equal construction material similarly.

[0010]In the high pressure reactor of this invention, as described above, the internal and external pressures of a reaction vessel can be held to the always almost same pressure. The pressure concerning a reaction vessel is usually below 2 kg/cm<sup>2</sup>. Therefore, the resistance to pressure of the reaction vessel used by this invention is dramatically small, ends, and according to it, its thickness of a reaction vessel wall is also dramatically small, and it ends. Although the thickness of a reaction vessel wall is based also on the diameter of a reaction vessel, generally, about 2-10 mm of it is enough. On the other hand, when an organic substance contains corrosive elements, such as halogen, since the halogen is changed into the hydrogen halide of high corrosiveness by disassembly of an organic substance, it is needed that the internal surface of a reaction vessel is what has advanced corrosion resistance. In such a case, what is necessary is to make the construction material of a reaction vessel itself into the thing of corrosion resistance, or just to coat corrosion resistance material on a reaction vessel internal surface. Since the thickness of a reaction vessel wall is small as mentioned above also as a thing of high corrosion resistance and

it ends in the construction material of a reaction vessel itself, like conventional technology, compared with the case where the resisting pressure container itself is made into the thing of high corrosion resistance, in the case of this invention, there is little the reaction vessel cost remarkably, and it lives in it. A life comes to a reaction vessel, when the necessity of exchanging these arises, in the case of this invention, it is not necessary to exchange the whole reaction apparatus like before, and a resisting pressure container is left as it is, and should exchange only the reaction vessel formed in thin thickness, and the sharp reduction of reaction apparatus cost of it is attained. Even when a pinhole produces by corrosion on the wall surface of the reaction vessel 2, since it only spouts to the cavity part B, like [ in the case of the conventional high pressure reactor ], it does not spout to the device exterior and the contents in a reaction vessel are dramatically safe.

[0011]Next, in the high pressure reactor of this invention, the mimetic diagram about other examples which the inside A and the cavity part B of a reaction vessel connect in fluid is shown in drawing 2 - drawing 4. In these figures, the same numerals as having been shown in drawing 1 have the same meaning. In the device shown in drawing 2, one reaction fluid C enters in the cavity part B through the line 21, after being extracted through the line 22 outside from here, it is introduced into the line 23 along which the reaction fluid D of another side passes, and both reaction fluid is mixed here. This mixture blows off from that nozzle tip in the reaction vessel 2 through the nozzle 25, and both reaction is performed in the inside A of a reaction vessel. A resultant is discharged through the line 24 outside. In the reaction apparatus shown in drawing 2, the inside A and the cavity part B of the reaction vessel 2 are connected in fluid via the line 22, the line 23, and the nozzle 25, and the inside A and the cavity part B of a reaction vessel are held substantially at the same pressure.

[0012]Some reaction fluid C enters in the cavity part B through the line 32, and the remainder is introduced [ in / passing along the line 31 / the device shown in drawing 3 ] in the reaction vessel 2 through the line 33. On the other hand, the reaction fluid D of another side is introduced in the reaction vessel 2 through the line 34. Into the reaction vessel 2, the mixing reaction of both reaction fluid is carried out. A resultant is discharged through the line 35 outside. In the reaction apparatus shown in drawing 3, the inside A and the cavity part B of the reaction vessel 2 are connected in fluid via the line 32 and the line 33, and the inside A and the cavity part B of a reaction vessel are held substantially at the same pressure.

[0013]The device shown in drawing 4 is only different from the device of drawing 3 in that some fluids in the cavity part B are discharged through the line 46 outside. Also in this device, the inside A and cavity part of the reaction vessel 2 are held substantially at the same pressure.

[0014]The mimetic diagram about the example of further others of the high pressure reactor of this invention is shown in drawing 5 and drawing 6. In these figures, the same numerals as having been shown in drawing 1 have the same meaning. Unlike the device which showed drawing 1 - drawing 4 the device shown in these figures, the inside A and the cavity part B of the reaction vessel 2 are not connected in fluid, but both pressure is held by the pressure-control system at the same pressure. As long as the pressure-control system in this case is designed make the same the pressure inside [ A ] a reaction vessel, and the pressure of the cavity part B, what kind of thing may be sufficient as it, but generally, It is filled up with the pressure medium of the gas or the fluid in the cavity part B, and the pressure of the raw material of the gas introduced in a reaction vessel or a fluid is detected, The pressure-control system which controls the pressure of the pressure medium in the cavity part B to the same pressure based on this detection pressure, and the pressure in a reaction vessel, The pressure differential in the cavity part B with which the

pressure medium was filled up is detected, and the pressure-control system etc. which control the pressure in the cavity part B to the same pressure as the pressure in a reaction vessel based on this detected pressure differential are adopted.

[0015]In the device shown in drawing 5, one reaction fluid C is introduced inside the reaction vessel 2 through the line 51, and the reaction fluid D of another side is introduced inside the reaction vessel 2 through the line 52. In the inside of the reaction vessel 2, the mixing reaction of both reaction fluid is carried out, and a resultant is discharged through the line 53. On the other hand, the pressure medium (a gas or fluids, such as air, water, and an oil) E is introduced in the cavity part B through the pump 58 and the regulation-of-pressure valve 57 from the line 55, and the part is discharged through the line 54 outside. However, it is not necessary to make a pressure medium not necessarily discharge to the exterior. The pressure sensor 56 is attached to the line 51, and this pressure signal is sent to the regulation-of-pressure valve 57, and the flow of the pressure medium introduced into the cavity part B is adjusted so that the pressure in the cavity part B may turn into the same pressure as the pressure of the line 51.

[0016]In the device shown in drawing 6, one reaction fluid C is introduced inside the reaction vessel 2 through the line 61, and the reaction fluid D of another side is introduced inside the reaction vessel 2 through the line 62. In the inside of the reaction vessel 2, the mixing reaction of both reaction fluid is carried out, and a resultant is discharged through the line 63. On the other hand, the pressure medium (a gas or fluids, such as air, water, and an oil) E is pressed fit in the cavity part B through the pump 66 and the regulation-of-pressure valve 68 from the line 67, and the pressure in the cavity part B is held by the regulation-of-pressure valve 68 at a constant pressure. The differential pressure gauge 64 is attached between the line 61 and the cavity part B, this differential pressure signal is sent to the regulation-of-pressure valve 68, and the pressure in the cavity part B is held at the same pressure as the pressure of the line 51.

[0017]The fluid introduced in a reaction vessel is one sort or two or more sorts, and the reaction fluid of a suitable kind is chosen according to the kind of reaction. Slurry liquid, a gas, etc. besides a fluid can be used as reaction fluid.

[0018]

[Example]Next, an example explains this invention still in detail.

[0019]Oxidative degradation of the mixture of trichloroethylene and isopropyl alcohol was performed using the reaction apparatus of the structure shown in example 1 drawing 1. In this case, as the resisting pressure container 1, the anticorrosion metal vessel whose thickness of a container wall is 10 mm was used as the reaction vessel 2 using the container made from carbon steel whose thickness of a container wall is 130 mm. First, let the outer tube 5 pass, mixed air 100 weight section to supercritical water 100 weight section, made the mixture F, this was made to blow off at the rate of flow of 100 kg/h in the reaction vessel 2, and it was made full in the inside A of a reaction vessel, and the cavity part B between a reaction vessel outside surface and a resisting pressure container internal surface. The temperature of the mixture F is 600 \*\* and the pressure is 240 atmospheres. Next, the solution which contains the mixture of isopropyl alcohol and trichloroethylene 20% of the weight as an organic substance was made to blow off in a reaction vessel at the 50kg/h rate of flow, making the mixture F blow off in a reaction vessel. By jet of this solution, the rapid oxidative degradation of isopropyl alcohol as an organic substance happened, the internal temperature of the reaction vessel rose even at 600 \*\*, and the reaction advanced with this reaction temperature after that. The resultant was discharged and cooled via the exhaust pipe 6. When the description of this resultant is shown, it is as in the following table. Isopropyl alcohol and trichloroethylene were thoroughly decomposed so that clearly from this

table.

[0020]

[Table 1]

反応生成物	性状
処理液TOC	1 ppm以下
" TCE	1 ppm以下
処理ガスCO	1~5 ppm

\* TOC:total-organic-carbon concentration TCE : trichloroethylene concentration CO : Carbon monoxide [0021]

[Effect of the Invention] In this invention, using the high pressure reactor of the structure which allocated the reaction vessel in the resisting pressure container, where the internal and external pressures of a reaction vessel are held substantially at the same pressure, a high voltage reaction is performed. Therefore, in the case of this invention, a reaction vessel can be manufactured from it not being necessary to make it the thing of high voltage-proof nature very cheaply. When the life of a reaction vessel comes, or breakage is produced and it is necessary to exchange reaction vessels, Like before, it is not necessary to exchange the whole reaction apparatus, a resisting pressure container is left as it is, and since it should exchange only the reaction vessel formed in thin thickness, the sharp reduction of reaction apparatus cost of it is attained. Since high-pressure reaction fluid does not disperse to the device exterior even if a reaction vessel is damaged, the high voltage reaction can be carried out safely. The high pressure reactor of this invention can be used as a reaction apparatus other high voltage liquid phase reactions and for high voltage gaseous phase reaction, although it is suitable as a reaction apparatus for a high voltage reaction which uses supercritical fluids, such as supercritical water and supercritical CO<sub>2</sub>. As an example of such a high voltage reaction, a reaction, a coal liquefaction reaction, etc. which make a sewage sludge, the wet oxidation reaction of nightsoil and a difficulty resolvability organic waste solution and a sewage sludge, wood, alcoholic \*\*\*\*, etc. liquefy thermochemically (oil recovery) can be mentioned, for example.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-85075

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

厅内整理番号

F I  
B 0 1 J 3/02

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-269174

(22)出願日 平成7年(1995)9月22日

(71) 出願人 000004400  
オルガノ株式会社  
東京都文京区本郷5丁目5番16号

(72) 発明者 鈴木 明  
埼玉県戸田市川岸1-4-9 オルガノ株  
式会社総合研究所内

(72) 発明者 高橋 治  
埼玉県戸田市川岸1-4-9 オルガノ株  
式会社総合研究所内

(72) 発明者 原田 茂  
埼玉県戸田市川岸1-4-9 オルガノ株  
式会社総合研究所内

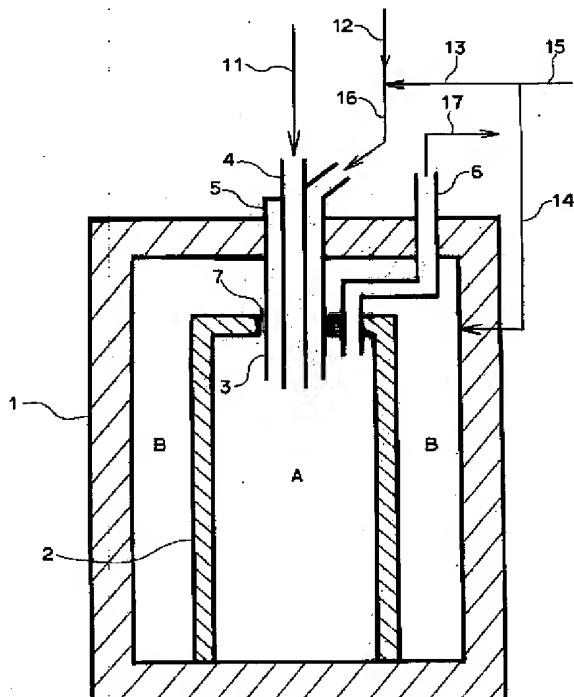
(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高圧反応方法及び高圧反応装置

(57) 【要約】

【課題】 反応容器コストの著しく低下された安全性の高い高压反応方法及び高压反応装置を提供する。

【解決手段】 耐圧容器内に反応容器を配設した構造を有する反応装置におけるその反応容器内で高圧反応を行うとともに、その耐圧容器内面と反応容器外面との間に形成される空隙部内に高圧流体を充填し、かつその反応容器内の圧力と該空隙部内の圧力を実質的に同じ圧力に保持することを特徴とする高圧反応方法。耐圧容器内に反応容器を配設した構造を有し、耐圧容器内面と反応容器の外面との間に形成される空隙部と反応器内部とが開口又は配管を介して流体的に連絡していることを特徴とする高圧反応装置。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐圧容器内に反応容器を配設した構造を有する反応装置におけるその反応容器内で高圧反応を行うとともに、その耐圧容器内面と反応容器外面との間に形成される空隙部内に高圧流体を充填し、かつその反応容器内の圧力と該空隙部内の圧力を実質的に同じ圧力に保持することを特徴とする高圧反応方法。

【請求項2】 耐圧容器内に反応容器を配設した構造を有し、耐圧容器内面と反応容器外面との間に形成される空隙部と反応器内部とが開口又は配管を介して流体的に連絡していることを特徴とする高圧反応装置。

【請求項3】 耐圧容器内に反応容器を配設した構造を有する反応装置本体と、該反応容器内に反応原料を導入するための配管と、該反応容器内の反応生成物を排出するための配管と、該耐圧容器内面と反応容器外面との間に形成される空隙部に高圧流体を導入するための配管を備え、該空隙部と反応容器内部とが開口又は配管を介して流体的に連絡していることを特徴とする高圧反応装置。

【請求項4】 耐圧容器内に反応容器を配設した構造を有する反応装置本体と、該反応容器内に反応原料を導入するための配管と、該反応容器内の反応生成物を排出するための配管と、該耐圧容器内面と反応容器外面との間に形成される空隙部に高圧流体を導入するための配管を備えるとともに、該空隙部内の圧力と反応容器内の圧力を実質的に同じ圧力に保持するための圧力制御系を有することを特徴とする高圧反応装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高压反応方法及び高压反応装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を超臨界条件下にある水（超臨界水）中において酸化分解する方法は知られている（特開平2-75911号）。このような超臨界水を用いる反応では、その反応圧力は220気圧以上と非常に高いものになる。しかも、前記反応では、有機物質中に塩素等のハロゲン原子が含まれていると、腐食性の強いハロゲン化水素が発生する。従って、この場合の反応容器としては、耐圧性のみならず、高度の耐腐食性を有するものが要求されることとなり、その反応容器コストは非常に高くなるという問題を生じる。従来の高圧反応容器では、一般的にその耐腐食性は不十分であるため、これを前記反応を行うための反応容器として用いると、その反応容器寿命が短く、新しいものと比較的頻繁に交換することが必要となり、その結果、反応容器コストは非常に高くなる。しかも、反応容器の交換時期が遅れると、内部の高圧流体が反応容器の腐食により生じたピンホール等から外部に噴出するという危険も生じる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、反応容器コストの著しく低下された安全性の高い高圧反応方法及び高圧反応装置を提供することをその課題とする。

〔0004〕

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、耐圧容器内に反応容器を配設した構造を有する反応装置におけるその反応容器内で高圧反応を行ふとともに、その耐圧容器内に反応

10 応容器外面との間に形成される空隙部内に高圧流体を充填し、かつその反応容器内の圧力と該空隙部内の圧力を実質的に同じ圧力に保持することを特徴とする高圧反応方法が提供される。また、本発明によれば、耐圧容器内に反応容器を配設した構造を有し、耐圧容器内面と反応容器の外面との間に形成される空隙部と反応容器内部とが開口又は配管を介して流体的に連絡していることを特徴とする高圧反応装置が提供される。さらに、本発明によれば、耐圧容器内に反応容器を配設した構造を有する反応装置本体と、該反応容器内に反応原料を導入するため

20 の配管と、該反応容器内の反応生成物を排出するための配管と、該耐圧容器内面と反応容器外面との間に形成される空隙部に高圧流体を導入するための配管を備え、該空隙部と反応容器内部とが開口又は配管を介して流体的に連絡していることを特徴とする高圧反応装置が提供される。さらにまた、本発明によれば、耐圧容器内に反応容器を配設した構造を有する反応装置本体と、該反応容器内に反応原料を導入するための配管と、該反応容器内の反応生成物を排出するための配管と、該耐圧容器内面と反応容器外面との間に形成される空隙部に高圧流体を導入するための配管を備えるとともに、該空隙部内の圧力と反応容器内の圧力を実質的に同じ圧力に保持するための圧力制御系を有することを特徴とする高圧反応装置が提供される

[0005]

【発明の実施の形態】次に、本発明を図面を参照しながら詳述する。図1は、本発明の高圧反応装置の1つの実施例についての模式図を示す。この図において、1は耐圧容器、2は反応容器、3は原料供給ノズル、4は内管、5は外管、6は反応生成物排出管、7は開口部、A40は反応器内部、Bは耐圧容器内壁と反応容器外壁との間に形成される空間部を示す。図1に示した本発明の高圧反応装置本体は、耐圧容器1と、その内部に配設された反応容器2とからなる。耐圧容器1は、通常、断面円形状の筒体からなる。このものは、高圧に対する十分な機械的強度を有するものであればよく、高度の耐腐食性は特に要求されない。従って、この耐圧容器の材質は、従来の耐圧容器に用いられているものと同じ材質とすることができる、例えば、炭素鋼やステンレススチール等であることができる。反応容器2は、耐圧容器1とは異なる50り、耐高圧性は特に必要とされないが、耐腐食性にすぐ

れているものであることが好ましい。従って、この反応容器の材質としては、ニッケル合金、鉄合金、炭素鋼の他、セラミックスを用いることができ、場合によっては、プラスチックも用いることができる。反応容器2は、一般的には、 $5 \text{ kg/cm}^2$  G以上 の圧力、好ましくは $10 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$  Gの圧力に耐え得るものであればよい。前記した反応容器の耐熱性は、その反応容器内で実施する反応温度に耐え得るものであればよい。超臨界水を用いる場合、反応容器は、 $374^\circ\text{C}$ 以上の温度に対して耐久性を有するものであればよい。

【0006】原料供給ノズル3は、2重管構造のもので、内管4と外管5とからなる。これらの管体の材質としては、ニッケル合金、鉄合金、ステンレススチール等を用いることができる。反応生成物排出管6は、反応容器2内の反応生成物を反応装置外部へ排出させるためのものである。開口部7は、反応容器2の内部Aと、耐圧容器内面と反応容器外面との間の空隙部Bとを流体的に連絡させるものである。従って、本発明の反応装置においては、反応容器の内部Aと、その反応容器の外面と耐圧容器内面との間に形成される空隙部Bとは実質上同じ圧力に保持される。即ち、反応容器内の圧力が高くなると、それに応じて反応容器を包囲する空隙部の圧力も増加し、反応容器の内部圧力と同じ圧力になる。このことにより、反応容器2の内外圧は実質上同じになるため、反応容器の耐高圧性は特に必要とされなくなる。前記反応生成物排出管6の材質としては、ニッケル合金や鉄合金等を用いることができる。

【0007】図1に示した反応装置を用いて、有機物質を超臨界水中で酸化分解する反応例を示すと、先ず、ライン15を通る空気（又は酸素）をライン13、ライン16を通して外管5に導入し、2重管ノズル3の先端から反応容器内に噴出させるとともに、ライン15を通る空気（又は酸素）の一部をライン14を通して反応容器外面と耐圧容器内面との間の空隙部B内に導入する。ライン12を通して超臨界水をライン16に導入して空気（又は酸素）と混合し、空気（又は酸素）とともに2重管ノズル3の先端から反応容器内に噴出させ、反応容器2の内部A内に超臨界水と空気（又は酸素）との混合物を充满させる。超臨界水に空気（又は酸素）を混合すると、空気（又は酸素）は超臨界水に溶解する。従って、反応容器2の内部A内においては、空気は超臨界水に溶解した状態で存在する。次に、前記のように、超臨界水と空気（又は酸素）を反応容器内に供給しながら、ライン11から有機物質を含む原料液を内管4に導入し、その先端から反応容器内へ噴出させ、前記超臨界水と空気（又は酸素）との混合物に混合させる。ライン12を通る前記超臨界水の温度は約 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ であり、その圧力は約 $221 \sim 450$ 気圧である。ライン13を通る空気（又は酸素）の温度は約 $20 \sim 600^\circ\text{C}$ であり、その圧力は約 $221 \sim 450$ 気圧である。有機物質を含

む原料液の温度は約 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、その圧力は約 $221 \sim 450$ 気圧である。空気（又は酸素）量は、有機物質を分解するのに必要な理論量以上であればよい。

【0008】前記のようにして、反応容器2内において、有機物質を含む原料液と超臨界水と空気との混合物が生成されるが、この混合物は超臨界状態を形成し、有機物質の酸化分解が急速に進行し、その酸化熱でさらに温度が上昇し、有機物質は完全に分解される。反応容器

10 内の条件は、水の超臨界状態を保持し得る条件であり、その反応温度は $374 \sim 650^\circ\text{C}$ であり、その圧力は $221 \sim 450$ 気圧である。反応容器内の反応生成物は、反応生成物排出管6及びライン17を介して排出される。

【0009】図1に示した装置例では、反応容器2の底面と耐圧容器1の底面とを共用しているが、この理由は反応生成物を反応容器2の上方から排出するようにしているため、反応容器2の底面があまり高温とならず、底面においては格別の腐食の問題を生じないことによる。

20 なお、このような場合においても、反応容器2にその側面及び上面と同じ材質を用いた底面を設けてよいことは云うまでもなく、また反応生成物を反応容器の下方から排出するような場合も、同じように側面及び上面と材質が等しい底面を設けることが好ましい。

【0010】本発明の高圧反応装置においては、前記したように、反応容器の内外圧を常にほぼ同一の圧力に保持することができる。反応容器にかかる圧力は、通常、 $2 \text{ kg/cm}^2$ 以下である。従って、本発明で用いる反応容器の耐圧性は非常に小さくてすみ、それに応じて、

30 反応容器壁の厚みも、非常に小さくてすむ。反応容器壁の厚みは、反応容器の直径にもよるが、一般的には、 $2 \sim 10 \text{ mm}$ 程度で十分である。一方、有機物質がハロゲン等の腐食性元素を含む場合には、そのハロゲンは有機物質の分解により高腐食性のハロゲン化水素に変換されるため、反応容器の内壁面は高度の耐腐食性を有するものであることが必要になる。このような場合には、反応容器の材質そのものを耐腐食性のものにするか、反応容器内壁面上に耐腐食性材料をコーティングすればよい。

本発明の場合には、反応容器の材質自体を高耐腐食性のものとしても、前記のように、反応容器壁の厚さは小さくてすむことから、従来技術のように、耐圧容器自体を高耐腐食性のものにする場合に比べて、その反応容器コストは著しく少なくてすむ。また、反応容器に寿命がきて、これを交換する必要性が生じたときには、本発明の場合は、従来のように、反応装置全体を交換する必要はなく、耐圧容器はそのままにして、薄肉厚に形成された反応容器のみを交換すればよく、反応装置コストの大幅な低減が可能となる。さらに、反応容器2の壁面に腐食によりピンホールが生じた場合でも、反応容器内の内容物は空隙部Bに噴出するだけであるので、従来の高圧反

40

50

応装置の場合のように、装置外部へ噴出するようなことはなく、非常に安全である。

【0011】次に、本発明の高圧反応装置において、反応容器の内部Aと空隙部Bとが流体的に連絡する他の実施例についての模式図を図2～図4に示す。これらの図において、図1に示したのと同じ符号は同じ意味を有する。図2に示した装置において、一方の反応流体Cはライン21を通って空隙部B内に入り、ここからライン22を通って外部へ抜出された後、他方の反応流体Dが通るライン23に導入され、ここで両者の反応流体が混合される。この混合物はノズル25を通ってそのノズル先端から反応容器2内に噴出され、反応容器の内部Aにおいて両者の反応が行われる。反応生成物はライン24を通って外部へ排出される。図2に示した反応装置においては、反応容器2の内部Aと空隙部Bとは、ライン22、ライン23及びノズル25を介して流体的に連絡しており、反応容器の内部Aと空隙部Bとは実質的に同じ圧力に保持される。

【0012】図3に示した装置において、ライン31を通る一方の反応流体Cの一部はライン32を通って空隙部B内に入り、その残部はライン33を通って反応容器2内に導入される。一方、他方の反応流体Dはライン34を通って反応容器2内に導入される。反応容器2内において両者の反応流体が混合反応される。反応生成物はライン35を通って外部へ排出される。図3に示した反応装置においては、反応容器2の内部Aと空隙部Bとは、ライン32及びライン33を介して流体的に連絡しており、反応容器の内部Aと空隙部Bとは実質的に同じ圧力に保持される。

【0013】図4に示した装置は、空隙部B内の流体の一部がライン46を通って外部へ排出されている点で、図3の装置と相違するだけである。この装置においても、反応容器2の内部Aと空隙部Bとは実質的に同じ圧力に保持される。

【0014】本発明の高圧反応装置のさらに他の実施例についての模式図を図5及び図6に示す。これらの図において、図1に示したのと同じ符号は同じ意味を有する。また、これらの図に示した装置は、図1～図4に示した装置とは異なり、反応容器2の内部Aと空隙部Bとは流体的には連絡されておらず、両者の圧力は、圧力制御系により同じ圧力に保持される。この場合の圧力制御系は、反応容器の内部Aの圧力と空隙部Bの圧力を同じにするように設計されたものであれば、どのようなものでもよいが、一般的には、空隙部B内に気体又は液体の圧力媒体を充填しておき、反応容器内に導入される気体又は液体の原料の圧力を検知し、この検知圧力に基づいて空隙部B内の圧力媒体の圧力を同じ圧力に制御する圧力制御系や、反応容器内の圧力と、圧力媒体の充填された空隙部B内の圧力差を検知し、この検知された圧力差に基づいて空隙部B内の圧力を反応容器内の圧力と同じ

圧力に制御する圧力制御系等が採用される。

【0015】図5に示した装置において、一方の反応流体Cはライン51を通って反応容器2の内部へ導入され、他方の反応流体Dはライン52を通って反応容器2の内部へ導入される。両者の反応流体は反応容器2の内部において混合反応され、反応生成物はライン53を通って排出される。一方、圧力媒体（空気、水、油等の気体又は液体）Eがライン55からポンプ58、圧力調節バルブ57を通って空隙部B内に導入され、その一部が10ライン54を通って外部へ排出される。ただし、圧力媒体は必ずしも外部へ排出させる必要ない。ライン51には圧力検出器56が付設され、この圧力信号は圧力調節バルブ57に送られ、空隙部B内の圧力がライン51の圧力と同じ圧力になるように、空隙部B内へ導入される圧力媒体の流量が調節される。

【0016】図6に示した装置において、一方の反応流体Cはライン61を通って反応容器2の内部へ導入され、他方の反応流体Dはライン62を通って反応容器2の内部へ導入される。両者の反応流体は反応容器2の内部において混合反応され、反応生成物はライン63を通って排出される。一方、圧力媒体（空気、水、油等の気体又は液体）Eがライン67からポンプ66、圧力調節バルブ68を通って空隙部B内に圧入され、空隙部B内の圧力は圧力調節バルブ68により一定圧力に保持される。ライン61と空隙部Bとの間には差圧計64が付設され、この差圧信号は圧力調節バルブ68に送られ、空隙部B内の圧力がライン51の圧力と同じ圧力に保持される。

【0017】反応容器内に導入される流体は、1種又は30複数種であり、反応の種類に応じて適当種の反応流体が選ばれる。また、反応流体としては、液体の他、スラリー液、気体等を用いることができる。

#### 【0018】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 【0019】実施例1

図1に示した構造の反応装置を用いて、トリクロロエチレンとイソプロピルアルコールの混合物の酸化分解反応を行った。この場合、耐圧容器1としては、器壁の厚さが130mmの炭素鋼製容器を用い、反応容器2としては、器壁の厚さが10mmの耐食金属製容器を用いた。先ず、外管5を通して、超臨界水100重量部に空気100重量部を混合して混合物Fを作り、これを反応容器2内に100kg/hの流速で噴出させ、反応容器内部A及び反応容器外側と耐圧容器内面との間の空隙部B内に充満させた。混合物Fの温度は600°Cであり、その圧力は240気圧である。次に、混合物Fを反応容器内に噴出させながら、有機物質としてイソプロピルアルコールとトリクロロエチレンとの混合物を20重量%含む50水溶液を、50kg/hの流速で反応容器内に噴出させ

た。この水溶液の噴出により、有機物質としてのイソブロピルアルコールの急速な酸化分解が起り、反応容器の内部温度は、600°Cにまで上昇し、以後、この反応温度により反応は進行した。反応生成物は、その排出管6を介して排出し、冷却した。この反応生成物の性状を示すと次表の通りである。本表から明らかなように、イソブロピルアルコールとトリクロロエチレンは完全に分解されていた。

## 【0020】

【表1】

反応生成物	性状
処理液TOC	1 ppm以下
〃 TCE	1 ppm以下
処理ガスCO	1~5 ppm

\* TOC: 全有機炭素濃度

TCE: トリクロロエチレン濃度

CO: 一酸化炭素

## 【0021】

【発明の効果】本発明においては、耐圧容器内に反応容器を配設した構造の高压反応装置を用い、反応容器の内外圧が実質的に同じ圧力に保持された状態で高压反応を行う。従って、本発明の場合、反応容器は、耐高压性のものにする必要がないことから、非常に安価に製造することができる。また、反応容器の寿命がきて又は破損を生じて、反応容器を交換する必要が生じたときには、従来のように、反応装置全体を交換する必要はなく、耐圧容器はそのままにして、薄肉厚に形成された反応容器のみを交換すればよいことから、反応装置コストの大幅な低減が可能となる。また、反応容器が破損しても、高压の反応流体が装置外部へ飛散することもないで、その

高压反応は安全に実施することができる。本発明の高压反応装置は、超臨界水や超臨界CO<sub>2</sub>等の超臨界液体を用いる高压反応用の反応装置として好適なものであるが、他の高压液相反応や、高压気相反応用の反応装置として用いることができる。このような高压反応の例としては、例えば、下水汚泥や、し尿、難分解性有機廃液の湿式酸化反応、下水汚泥、木材、アルコール残渣等を熱化学的に液化（油化）させる反応、石炭の液化反応等を挙げることができる。

## 10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高压反応装置の1つの実施例についての模式図を示す。

【図2】本発明の高压反応装置の他の実施例についての模式図を示す。

【図3】本発明の高压反応装置のさらに他の実施例についての模式図を示す。

【図4】本発明の高压反応装置のさらに他の実施例についての模式図を示す。

【図5】本発明の高压反応装置のさらに他の実施例についての模式図を示す。

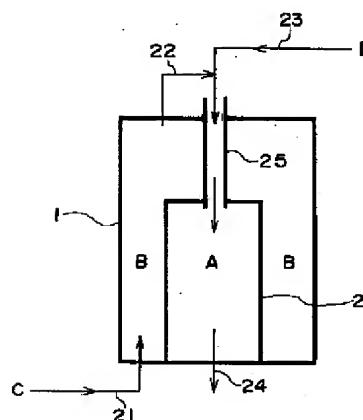
【図6】本発明の高压反応装置のさらに他の実施例についての模式図を示す。

## 【符号の説明】

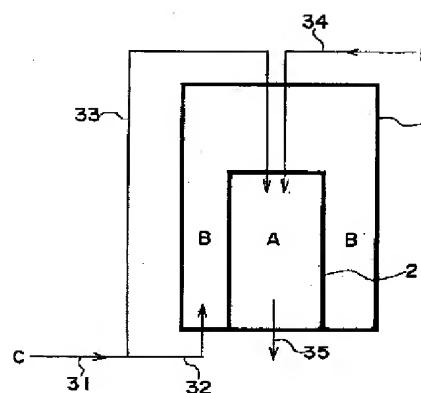
- 1 耐圧容器
- 2 反応容器
- 3 二重管ノズル
- 4 内管
- 5 外管
- 6 反応生成物排出管

- 7 開口部
- A 反応容器内部
- B 耐圧容器と反応容器との間の空隙部

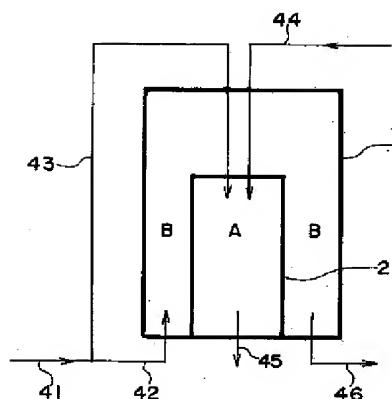
【図2】



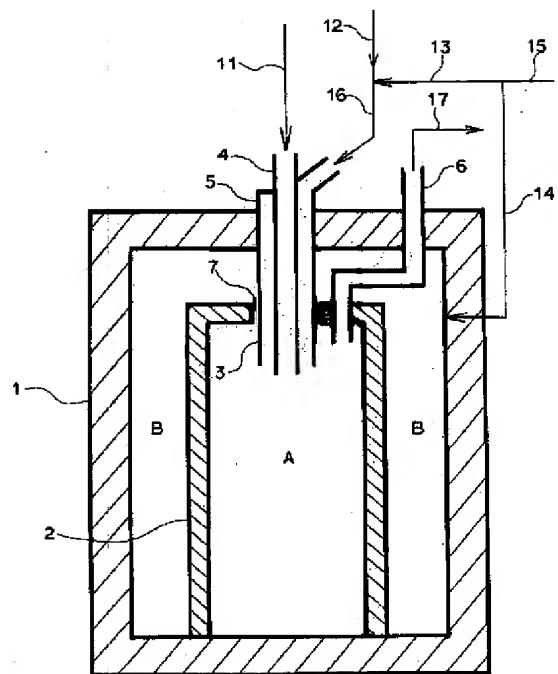
【図3】



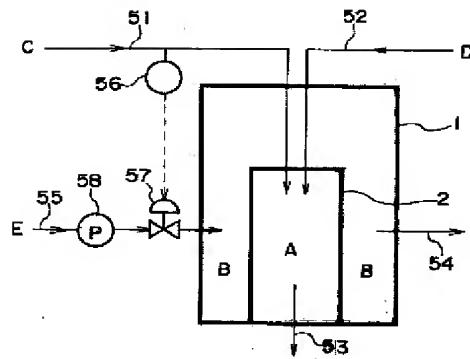
【図4】



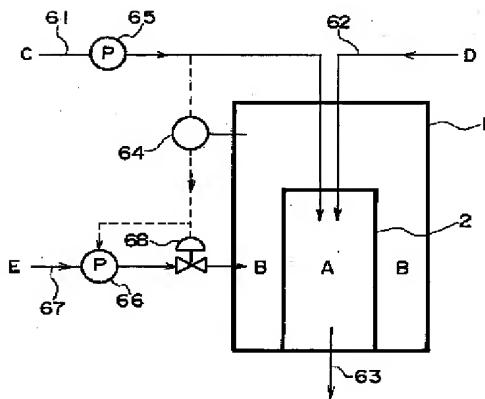
【図1】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 河北 智博

埼玉県戸田市川岸1-4-9 オルガノ株  
式会社総合研究所内